

## 明 細 書

## 燃料電池システム

## 技術分野

- [0001] 本発明は、電池内部で発生した二酸化炭素を外部に放出する手段を備えた燃料電池システムに関する。

## 背景技術

- [0002] 燃料電池は、燃料極および酸化剤極と、これらの間に設けられた電解質から構成され、燃料極には燃料が、酸化剤極には酸化剤が供給されて電気化学反応により発電する。燃料としては、一般的には水素が用いられるが、近年、安価で取り扱いの容易なメタノールを燃料として直接利用する直接型の燃料電池の開発も盛んに行われている。

- [0003] 燃料として水素を用いた場合、燃料極での反応は以下の式(1)のようになる。

- [0004]  $3\text{H}_2 \rightarrow 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$  (1)

燃料としてメタノールを用いた場合、燃料極での反応は以下の式(2)のようになる。

- [0005]  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}^+ + \text{CO}_2 + 6\text{e}^-$  (2)

また、いずれの場合も、酸化剤極での反応は以下の式(3)のようになる。

- [0006]  $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$  (3)

特に、直接型の燃料電池では、メタノール水溶液から水素イオンを得ることができるので、改質器等が不要になり、燃料電池の小型化および実用化に向けての利点が大きいの。また、液体のメタノール水溶液を燃料とするため、エネルギー密度が非常に高いという特徴がある。

- [0007] このような直接型の燃料電池においては、上記式(2)に示すように、燃料極では電気化学反応によって二酸化炭素が発生する。この二酸化炭素の気泡が燃料極近傍に滞留すると、燃料の供給が阻害され発電効率が低下するとともに、有効な触媒の表面を減少させて出力の低下が生じ、燃料電池の性能低下をもたらす要因となる。また、二酸化炭素を除去しないで燃料電池の運転を続けると、燃料室内の圧力が高まり、液体燃料の液漏れや電池性能低下を引き起こす原因ともなる。

[0008] 特許文献1には、炭酸ガスおよび液体燃料を分離し、燃料極から生成される炭酸ガスを選択的に燃料容器外に排出する分離膜を備えた燃料電池が記載されている。同文献の段落0025には、この分離膜の構成として、「炭酸ガスと液体燃料とを分離できるものであれば特に制限されずに使用することができる。例えば、多孔質体を用いることができ、メタノール電池の場合においては、二酸化炭素の分子径よりも大きく、メタノールの分子径よりも小さな細孔径の多孔質体を用いることが好ましく、具体的には $0.05\mu\text{m}$ 〜 $4.00\mu\text{m}$ 程度の細孔径の多孔質体を用いることが好ましい。」と記載されている。

また、同文献の実施例(段落0040)には、「本発明に係る分離膜として、厚さ $70\mu\text{m}$ 、細孔径 $0.1\mu\text{m}$ 、気孔率68%のポリエチレンテレフタレートからなる多孔質体を準備した。」と記載されている。

[0009] しかしながら、上記特許文献1記載の従来の燃料電池では、液体燃料と二酸化炭素を分離できるものの二酸化炭素とそれ以外のガス成分とを分離することが困難である。つまり、特許文献1における燃料電池の系内には、燃料電池の電気化学反応により生じた副生成物、たとえば、ギ酸、ギ酸メチル、ホルムアルデヒドなどが含まれている。これら副生成物の発生が増加した場合であっても、特許文献1の構成ではこれらが環境基準値を超えて多量に二酸化炭素と同時に系外へ放出されてしまうという課題を有していた。

[0010] ギ酸やホルムアルデヒドが大気中に放出されることを抑制する手法として、例えば特許文献2では、電気化学反応によって生成した反応生成物を気体と液体に分離し、分離された気体成分は気体成分回収手段に回収し、その後メタノール、ホルムアルデヒド、蟻酸、蟻酸メチル等の副生成物を回収手段内に設けた吸着剤や触媒によって処理している。この構成によれば副生成物は吸着、もしくは二酸化炭素に分解されるため、前記副生成物が大気中に放出されることを防げるとしている。

特許文献1:特開2001-102070号公報

特許文献2:特開2003-223920号公報

特許文献3:特開平08-024603号公報

発明の開示

- [0011] 上記特許文献1のように多孔質ポリエチレンテレフタレートを用いた場合、ギ酸、ギ酸メチル、ホルムアルデヒドなどの副生成物の放出を抑制できないことに加え、燃料のメタノールの蒸気が分離膜を通して揮発し、燃料の損失が生じる。同文献の段落0025には、「・・・メタノールの分子径よりも小さな細孔径の多孔質体を用いることが好ましく、具体的には0.05  $\mu\text{m}$ ～4.00  $\mu\text{m}$ 程度の細孔径の多孔質体を用いることが好ましい。」と記載されているが、0.05  $\mu\text{m}$ ～4.00  $\mu\text{m}$ 程度の細孔径では、メタノール(気体)の分子径よりも大きく、メタノールガスの放出を抑制することは困難である。
- [0012] 上記特許文献2では、副生成物を大気中に放出することは抑制できるものの、副生成物が大量に発生した場合には吸着や触媒反応が十分に機能せず、加えて、蒸気となったメタノールをも気体回収手段にて吸着、分解してしまうため、燃料の損失が生じる。
- [0013] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、燃料の損失及び燃料電池内で発生した副生成物の放出を抑制しつつ、二酸化炭素を電池の外部へ選択的に放出する燃料電池システムを提供することにある。
- [0014] 本発明は、燃料極、酸化剤極およびこれらに挟持される電解質膜を備える燃料電池と、前記燃料極に燃料を供給する燃料供給系とからなり、前記燃料極の反応部を除く、燃料と接する部材の一部にフィルタを具備するガス排出部を備え、前記フィルタは、基体と、前記基体上に設けられた二酸化炭素選択透過性膜よりなることを特徴とする燃料電池システムである。ここで、燃料電池が液体を供給する直接型燃料電池の場合には、基体としては気液分離膜を用いる。
- [0015] つまり本発明は、燃料が接する部分に気液分離膜を設け、さらにこの気液分離の表面に二酸化炭素選択透過性膜を設けることによって、気液分離された後の液体燃料の蒸気、副生成物等は放出されることなく二酸化炭素を効率的に排出できる構成としたことを特徴としている。気液分離膜で分離された気体成分のうち二酸化炭素は排出されながらも、メタノール蒸気やギ酸等の副生成物は気液分離膜に残存、もしくは再度液体中に溶解されるため、メタノール蒸気や副生成物の放出を効率的に抑制することが可能である。このため、燃料の損失を抑制し、エネルギー効率を向上させることができる。また、副生成物の放出を抑制できるので、環境対応性にも優れる。

- [0016] 電気化学反応によって二酸化炭素は継続的に生成されるため、気液分離膜側の内圧は外部と比して高い状態となるため、気液分離膜上に透過膜を設けても二酸化炭素を排出することが可能であるが、効率良く透過させることが望まれるため、厚みがある程度薄くすることが好ましい。たとえば、平均厚みを $5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下とすることで気液分離膜上に更なる透過性膜を設けても二酸化炭素を効率よく排出することが可能となる。このような薄膜とする場合、特許文献1に記載されている多孔質ポリエチレンテレフタレートフィルタのように成形で作製することは困難であるため、気液分離膜が二酸化炭素選択透過性膜の基材としても機能する。
- [0017] 二酸化炭素を選択透過し、メタノールやその他副生成物等が放出されないような二酸化炭素選択透過性膜としては、例えば特許文献3にあるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)膜等のパーフルオロポリマー、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化エチレンプロピレン等のフルオロオレフィン、ポリメタクリル酸1H, 1H-パーフルオロオクチル、ポリアクリル酸1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシル等のポリカルボン酸フルオロアルキルエステル、および、これらを重合単位として含む共重合体から選ばれる少なくとも一つ以上の樹脂からなる非多孔質化フッ素樹脂膜、又は、特許文献3にあるような不飽和カルボン酸エステルの非多孔質膜などが挙げられる。このうち、非多孔質化フッ素樹脂膜は、二酸化炭素の選択透過性および成膜特性のバランスに優れる点で好ましく用いられる。液体燃料を用いる場合には、非多孔質化PTFEを好ましく用いられる。
- [0018] これら材料において、分子量が大きすぎると溶液の調整が困難となって制限透過層の薄層化が困難となること、及び分子量が小さすぎると十分な制限透過性が得られない場合があることから、分子量の下限は1000、さらに好ましくは3000、分子量の上限は1,000,000、さらに好ましくは100,000である。なお、ここでいう分子量とは数平均分子量をいい、GPC(Gel Permeation Chromatography)により測定することができる。
- [0019] このような材料をスピコート法、ディップ法、刷毛塗り法またはプラズマ法により気液分離膜上に形成することで、二酸化炭素が効率良く透過できる程度に膜厚を薄くでき、膜厚均一性や膜質も良好となる。

- [0020] 一方、基体としては、燃料が気体の場合には二酸化炭素選択透過性膜が成膜でき、かつ気体の排出を妨げないものであればその厚さ、材質共に特に限定はされないが、燃料が液体の場合には気液分離膜を設けることが好ましい。ここで気液分離膜としては多孔質かつ撥水性のある材料であれば良く、たとえば、ポリエーテルスルホンやアクリル共重合体などからなる膜や、PTFE、PVDFを用いることができる。これらの材料から基体を構成することで、二酸化炭素選択透過性膜に液体が直接接触することがないので、当該透過性膜を気体分子間の透過選択性にに基づき機能させることができる。具体的には、ゴアテックス(ジャパンゴアテックス(株)社製)(登録商標)、バーサポア(日本ポール(株)社製)(登録商標)、スーポア(日本ポール(株)社製)(登録商標)などが例示される。厚さとしては、たとえば $50\mu\text{m}$ 〜 $500\mu\text{m}$ 等、二酸化炭素選択透過性膜よりも厚く、各材質において基体として機能できる程度の強度を保持することが望まれる。
- [0021] フィルタは、気液分離膜上に二酸化炭素選択透過性膜を設けることのほか、さらに二酸化炭素選択透過性膜上に多孔質膜を設けた構造とすることもできる。このような構成によれば、二酸化炭素の排出を妨げることなく、二酸化炭素選択透過性膜の表面を多孔質膜で保護することができ、フィルタの耐久性を向上させることができる。
- [0022] フィルタは、燃料容器、燃料供給管等からなる燃料供給系など、燃料と接する箇所、反応の妨げとならないいずれかの場所に設けられる。その一部が燃料と接し、かつ、他の一部が燃料電池システムの外部に露出している位置に設けることが好ましく、さらに好ましくは通常使用する際に上面に位置する面にフィルタを設けることで最も効率的に二酸化炭素の排出を行うことが可能となる。
- [0023] また本発明では、ガス排出部は、前記フィルタを介して前記燃料供給系と連通する室を備えた構成とし、前記室に、前記フィルタを透過したガスに対する触媒が設けられた構成とすることができる。また、ガス排出部は、フィルタの設けられた通気口を有し前記フィルタを介して前記燃料供給系と連通する第一の室と、前記第一の室と連通し、前記第一の室から送出されたガスを酸化する触媒を具備する第二の室とを備える構成とすることができる。こうすることにより、メタノール等の燃料ガスが通常よりも多量に蒸発してしまうような温度条件下での使用や、電池内で通常よりも大量に副生

成物(ギ酸、ギ酸メチル、ホルムアルデヒドなど)等が発生したことでフィルタの二酸化炭素選択能がそれらガスを分離しきれない場合であっても、前記燃料ガスや副生成物が触媒により酸化／分解される。特許文献2による触媒では回収された気体成分をそのまま回収手段に導き、これを触媒に曝しているため酸化や分解の効率が非常に低い。しかしながら、本発明によれば通常よりも多量に副生成物が発生するような環境下における使用であっても、まず二酸化炭素選択透過性膜で多くの副生成物を気液分離膜に残存もしくは再度液体中に溶解させた後にフィルタを透過した少量の副生成物に対して触媒反応を行わせるため、きわめて効率的に副生成物を酸化／分解し、無害化して大気に放出することが可能となる。

[0024] ここで用いる触媒としては、たとえば、Pt、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、In、Sn、Sb、W、Au、Pb、Biのうちの少なくとも一種を含む金属、合金、またはそれらの酸化物を用いることができる。なお、触媒によるガスの酸化を促進するため、酸化促進手段を設けても良い。酸化促進手段は、たとえば、ガスまたは触媒を加熱する加熱部等を具備した構成とすることができる。このようにすれば、フィルタを透過したガスを効率よく確実に酸化させることができる。また、燃料電池システムを長時間使用した後に、液化した成分が触媒に付着した場合であっても、そのような成分を効率よく除去することができ、性能を維持することができる。これにより、燃料電池システムの保全性および信頼性をさらに向上させることができる。

[0025] 本発明によれば、燃料の損失を抑制し、燃料電池内で発生した副生成物の放出を抑制しつつ、二酸化炭素を電池の外部へ選択的に放出する燃料電池システムが提供される。

#### 図面の簡単な説明

[0026] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0027] [図1]実施の形態に係る燃料電池システムの構造を模式的に示した断面図である。

[図2]燃料電池システムのガス排出部の分解図である。

[図3]実施の形態に係る燃料電池システムのガス排出部を示す断面図である。

[図4]実施の形態に係る燃料電池システムの斜視図である。

[図5]実施の形態に係る燃料電池システムのガス排出部を示す断面図である。

[図6]実施の形態における燃料電池システムの構造を模式的に示した断面図である

。

[図7]実施の形態における燃料電池システムの構造を模式的に示した断面図である

。

[図8]実施の形態における燃料電池システムの構造を模式的に示した断面図である

。

[図9]実施の形態における燃料電池システムの構造を模式的に示した平面図である

。

[図10]図9の燃料電池システムのA-A断面図である。

[図11]実施の形態における燃料電池システムの構造を模式的に示した平面図である

。

発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。以下では主に燃料が液体である場合について説明を行うが、燃料が気体の場合、もしくは燃料が液体であって燃料極に供給する際には気体状の場合等も同様に実施することができる。また、燃料の種類はメタノールに限られずエタノール、ジメチルエーテル、または他のアルコール類もしくはエーテル類、あるいはシクロパラフィン等の炭化水素等、種々の態様を採用することができる。尚、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

[0029] (第一の実施の形態)

図1は本実施形態における燃料電池システムの構造を模式的に示した断面図である。また、図2は、この燃料電池システムの斜視図である。

[0030] 燃料電池システム800は、複数の燃料電池単位セル101と、これらの燃料電池単位セル101から排出されるガスを処理するガス排出部804(図2に図示)とを備える。

[0031] 燃料電池単位セル101は、燃料極102および酸化剤極108と、これらの間に設けられた固体電解質膜114を含み、燃料極102には燃料容器811から供給された燃料124が、酸化剤極108には酸化剤(空気、酸素ガス等)がそれぞれ供給されて電

気化学反応により発電する。

- [0032] 本実施の形態においては、ガス排出部804は、燃料容器811の開口部にフィルタ900が配設された構造となっている。フィルタ900は図2にて示すように、枠875およびリベット880によって上記開口部に固定されている。フィルタ900と枠875との間、および、フィルタ900と燃料容器811との間には、それぞれシール材881が配置されている。ガス排出部804は、燃料容器811に着脱可能に取り付けることもできる。
- [0033] フィルタ900は、気体分離膜上に二酸化炭素選択透過性膜を設けることで構成されている。この二酸化炭素選択透過性膜は、ポリマーの溶液をスピンコート法により塗布することにより形成される。たとえばパーフルオロヘキサン等のパーフルオロカーボンの溶媒で希釈したポリテトラフルオロエチレンやポリフルオロオレフィン、ポリフルオロアルキルアクリレート等の溶液を、多孔質膜上に滴下してスピンコート法により製膜することで非多孔質のフッ素樹脂膜を形成することができる。この際、溶液濃度は使用する材料によって多少変化するが、好ましくは0.1〜10質量%、さらに好ましくは1〜5質量%程度とする。この範囲とすることにより良好な塗布性能が得られ、優れた膜質の薄膜を得ることができる。なお二酸化炭素選択透過性膜の形成方法については、均一な厚さの層が得られる方法であれば制限がなく、スピンコート法以外にもスプレーコート法やディップ法なども用いることができる。スピンコート法を用いた場合、0.01〜3  $\mu$ m程度の薄膜からなる制限透過層を制御性良く形成することができる。
- [0034] 上記溶液の塗布後、乾燥して成膜する。乾燥温度は、たとえば室温(25℃)〜40℃の範囲とすることが好ましい。乾燥時間は、温度にもよるが、通常、0.5〜24時間とする。乾燥は空気中で行っても良いが、窒素等の不活性ガス中で乾燥させてもよい。たとえば、窒素を基板に吹き付けながら乾燥させる窒素ブロー法を用いることもできる。
- [0035] 燃料電池単位セル101の電気化学反応により燃料極102で二酸化炭素が発生し、燃料124中に二酸化炭素の気泡が生じる。これにより、燃料容器811内の内圧が上昇する。フィルタ900は、燃料124中の二酸化炭素を選択的に透過させ、燃料電池システムの外部へ放出する。これにより、二酸化炭素が燃料極102に付着して電池効率を低下させたり、二酸化炭素の発生による圧力増加によって燃料容器811が破



損したりすることを効果的に抑制することができる。

[0036] (第二の実施の形態)

図3は、本実施形態に係る燃料電池システムのガス排出部を示す断面図である。また、図4は、この燃料電池システムの斜視図である。

[0037] ガス排出部804は、燃料容器811の開口部にフィルタ900および触媒膜805が配設された構造となっている。フィルタ900は、枠875およびリベット880によって上記開口部に固定されている。触媒膜805は、フィルタ900の上部の空間に設けられ第二の枠877によって固定されている。

[0038] フィルタ900は、燃料のメタノールの蒸気が膜を介して揮発することを抑えつつ、燃料電池単位セル101の電気化学反応により生じた二酸化炭素等を選択的に透過させる。

[0039] 一方、触媒膜805は、フィルタ900を透過した微量のメタノールや、ギ酸、ギ酸メチル、ホルムアルデヒド等の微量副生成物を酸化処理し、環境に対する負荷がより小さい物質に変換する。

[0040] 本実施形態では、フィルタ900および触媒膜805という機能の異なる2種類のフィルタを用いるため、二酸化炭素の放出を抑制しつつ、メタノールの損失および微量副生成物の放出をも効果的に抑制することができる。

[0041] (第三の実施の形態)

図5および図6は、本実施形態における燃料電池システム820の構造を模式的に示した断面図である。図6に示すように、燃料電池システム820は、上室801a、下室801b、取り込み口809、酸素供給口817を備える。本実施形態では、燃料電池単位セル101毎にガス処理部824が設けられている。燃料電池単位セル101は、燃料容器811の開口部813(図6に図示)に設けられ、燃料電池単位セル101の固体電解質膜114に形成された孔823上にフィルタ900が設けられている。このようにすると、ガス処理部824を設ける領域を燃料電池単位セル101が設けられた領域と別に設ける必要がないため、燃料電池システムをコンパクトに構成でき、システムの小型化を図ることができる。

図5の構造では、フィルタ900を介して燃料電池システム内のガスが大気中に放出

される。図6の構造では、フィルタ900を透過した微量の副生成物ガスが存在しても、さらに触媒膜805により酸化処理された上で外部に放出されるようになっている。

[0042] (第四の実施の形態)

図7は、本実施形態における燃料電池システムの構造を模式的に示した断面図である。

[0043] 本実施の形態における燃料電池システム830は、フィルタ900を透過した微量の副生成物等をワイヤーウール形状の触媒835により処理するように構成されている。触媒835は、排出通路831の上端に設けられた排気口807内に充填されている。

[0044] 本実施の形態において、ワイヤーウール形状の触媒835は、第二の実施の形態で説明した触媒膜805に含まれる触媒と同様の金属、合金、またはそれらの酸化物とすることができる。

[0045] ここでは図示を省略しているが、排出通路831に酸素供給手段を設け、ここから酸素を供給するようにしてもよい。こうすることにより、触媒835による酸化を促進することができる。

[0046] 触媒835は、燃料容器811から排出される未処理ガス802を酸化することのできる構成であれば、種々の形状を取り得る。たとえば、上述した金属、合金、またはその他の酸化物により構成されたワイヤを網状に形成したものをを用いることもでき、ワイヤ線の形状のまま用いることもできる。

[0047] このように構成された燃料電池システムにおいて、燃料容器811から微量副生成物を含むガス802が排出された場合であっても、加熱部(不図示)によって加熱することにより、触媒835による酸化、吸着等の触媒反応を促進することができ、触媒835の性能を維持することができる。これにより燃料電池システム830の保全性および信頼性を向上させることができる。

[0048] 上記実施の形態では、触媒による副生成物等の排気混入物質の酸化・吸着・分解を促進する手段として、酸素供給手段と加熱手段について言及したが、これに限定されるものではなく、他の触媒反応促進手段として、たとえば、加圧手段、振動手段、攪拌手段などを用いることもできる。

[0049] また、触媒は、光触媒であってもよく、その場合は、触媒反応促進手段は、光を照

射する手段などであってもよい。光触媒としては、二酸化チタンなどの半導体や、有機金属錯体があり、たとえば、二酸化チタンの微粒子を白金に担持させたものを用いることができる。

[0050] (第五の実施の形態)

本実施形態に係る燃料電池システムの構造を図8に示す。このシステムは、燃料極102および酸化剤極108および固体電解質膜114からなる燃料電池と、ガス排出部とを含む。

[0051] ガス排出部は以下のように構成されている。燃料容器811の開口部にフィルタ900を介して連通する第一の室920が設けられ、この第一の室920に、連結管912を介して連通する第二の室922が設けられている。第一の室920の外壁の一部は第二のフィルタ910により構成されている。

[0052] フィルタ900は、気液分離膜902および二酸化炭素選択透過性膜904が積層した構造を有し、燃料容器811側に気液分離膜902が配置されている。気液分離膜902の材質や構造の例はすでに述べたとおりであり、ポリエーテルスルホンやアクリル共重合体、PTFE、PVDFなどからなる多孔質膜等が好ましく用いられる。第二のフィルタ910は、基体908および二酸化炭素選択透過性膜904がこの順で積層した構造を有し、第一の室920の内側に基体908が配置されている。基体908は、空孔部を多数有する構造体であれば種々のものと用いることができる。たとえば、多孔質アルミナ、金属繊維シート等を用いることができる。

[0053] フィルタ900を透過したガス、すなわち、二酸化炭素と、微量メタノールおよび微量副生成ガスとを含むガスが、第一の室920内部に導かれる。このガスのうち、二酸化炭素は上部の第二のフィルタ910を透過して系外に放出される一方、微量メタノールや微量副生成ガスは連結管912を経由して第二の室922に導かれる。第二の室922の外壁の一部は触媒膜930により構成されている。第二の室922内に導かれたガスは、触媒膜930により酸化され、環境負荷の小さい化合物に変換された上で系外へ放出される。本実施形態によれば、二酸化炭素を放出しつつ、メタノールの損失および微量副生成物の放出を効果的に抑制することができる。

[0054] (第六の実施の形態)

図9は、本実施形態における燃料電池システムの構造を模式的に示した平面図である。図10は、この燃料電池システムのA-A断面図である。

- [0055] 燃料電池システム850は、複数の燃料電池単位セル101と、複数の燃料電池単位セル101に配して設けられた燃料容器811と、燃料容器811に燃料を供給するとともに、燃料容器811を循環した燃料を回収する燃料タンク851とを含む。燃料容器811と燃料タンク851とは、燃料通路854および燃料通路855を介して連結される。ガス排出部804は、燃料通路855上に設けられる。
- [0056] 本実施の形態において、燃料容器811には、燃料通路854を介して燃料が供給される。燃料は、燃料容器811内に設けられた複数の仕切り板853に沿って流れ、複数の燃料電池単位セル101に順次供給される。複数の燃料電池単位セル101を循環した燃料は、燃料通路855を介して燃料タンク851に回収される。
- [0057] 尚、燃料タンク851は、燃料容器811を含む燃料電池システム850本体と着脱可能に構成されたカートリッジとすることもできる。
- [0058] 本実施の形態の燃料電池システム850において、燃料通路855の開口部856にはフィルタ900を介してガス排出部804が配設されている。ガス排出部804は、図10に示す構造を有する。ガス排出部804内部の空間は、フィルタ900によって区画されており、燃料通路855内のガスがフィルタ900を透過した後、排出口807より処理済みガス806が外部に放出されるように構成されている。ガス排出部804は、所定の固定具により燃料通路855に取り付けられており、燃料通路855に着脱可能に構成されている。なお、ここではガスが図10矢印の方向に排出されるようになっているが、排出口の形状を変えて排出される向きを任意に設計することができる。
- [0059] 本実施形態によれば、二酸化炭素が燃料極102に付着して電池効率を低下させたり、二酸化炭素の発生による圧力増加によって燃料容器811が破損したりすることを効果的に抑制することができる。
- [0060] (第七の実施の形態)
- 図11(A)は、本実施形態における燃料電池システムの構造を模式的に示した部分断面平面図である。図11(B)は、この燃料電池システムのC-C断面図である。
- [0061] 燃料電池システム860は、複数の燃料電池単位セル101に配して設けられた燃料容器811

と、燃料容器811に燃料を供給するとともに、燃料容器811を循環した燃料を回収する燃料タンク851とを含む。燃料容器811と燃料タンク851とは、燃料通路854および燃料通路855を介して連結される。ガス排出部861は、燃料通路855上に設けられる。

[0062] ガス排出部861の断面構造を図11Bに示す。燃料容器811内のガスは、気液分離フィルタ900を介して外部に放出されるように構成されている。ここではガスが矢印で示した方向に沿って排出されるようになっているが、排出口の形状を変えて排出される向きを任意に設計することができる。

[0063] 本実施形態によれば、ガス排出部を設けることによる占有スペースの増加を最小限に抑えることができる。

(実施例)

[0064] 実施例1

まず、フィルタの副生成物並びにメタノールの除去能についての検証を行った。フィルタは、気液分離膜として厚み50  $\mu\text{m}$ の多孔質PTFE(孔径1  $\mu\text{m}$ )と、二酸化炭素選択透過性膜として、厚み1  $\mu\text{m}$ の非多孔質PTFEとした。厚みは、いずれも平均値を示す。フィルタは、多孔質膜PTFE上にPTFE含有液をスピンコートした後、室温で乾燥させることにより作製した。

[0065] 本実施例で用いた非多孔質PTFEのガス透過特性は以下のとおりである。

$\text{CO}_2$ : 280, 000cB

$\text{O}_2$ : 99, 000cB

$\text{N}_2$ : 49, 000cB

メタン: 34, 000cB

ここで、cBは”centi-BARRIER”なる単位を意味し、その数値は、同一条件で測定を行ったときの膜を透過するガス流量を表す。この非多孔質PTFEは、二酸化炭素を選択的に透過する膜であることがわかる。

なお、燃料電池部分の触媒は、燃料極では白金／ルテニウム、酸化剤極では白金とした。固体電解質膜の構成材料は、ナフィオン(登録商標)とした。

[0066] 実施例2

二酸化炭素選択透過性膜の構成材料として、ポリメタクリル酸1H、1H-パーフルオロオクチルを用いたこと以外は実施例1と同様にしてフィルタを作製した。二酸化炭素選択透過性膜は、ポリメタクリル酸1H、1H-パーフルオロオクチルのパーフルオロヘキサン溶液を多孔質膜PTFE上にスピコートすることにより形成した。

[0067] 比較例1

フィルタとして、2層構造のフィルタに代え、厚み50  $\mu$  mの多孔質PTFE(孔径1  $\mu$  m)のみからなる気液分離膜のみでフィルタを構成した。

[0068] 比較例2

フィルタを設けない比較例として、多孔質支持体に白金の微粒子を含浸した触媒膜を用意した。

通常の燃料電池の使用環境よりもはるかに大量のメタノール、ギ酸、ギ酸メチルが存在する環境下でフィルタの分離性能を検証した。具体的には、メタノール、ギ酸、ギ酸メチルの混合溶液を、図1に示した燃料容器811の様な容器に入れ、溶液を微加熱することで蒸気化し、フィルタを透過してきた成分をサンプリングすることでフィルタの分離能を検証した。サンプリングされた排出ガスのメタノールの濃度及びギ酸、ギ酸メチルの濃度をガスクロマトグラフィで測定した。その結果を表1に示す。

[表1]

表 1

	メタノール濃度 ( $\mu$ g / L)	ギ酸濃度 ( $\mu$ g / L)	ギ酸メチル濃度 ( $\mu$ g / L)
実施例 1	4500	160	660
実施例 2	4200	150	630
比較例 1	16900	690	7390
比較例 2	8600	310	4460

これらより、本発明のフィルタを用いることでメタノール、ギ酸、ギ酸メチルが効果的に分離されていることがわかる。また、さらに溶液を加熱することで蒸気化を促進し、フィルタを透過してきた成分をサンプリングすることでフィルタの分離能を検証した。サンプリングされた排出ガスのメタノールの濃度及びギ酸、ギ酸メチルの濃度をガスク

ロマトグラフィで測定した。その結果を表2に示す。

[表2]

表 2

	メタノール濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	ギ酸濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	ギ酸メチル濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )
実施例 1	6800	240	980
実施例 2	6400	230	930
比較例 1	26400	1040	10860
比較例 2	14200	560	6050

これらより、本発明のフィルタを用いることでメタノール、ギ酸、ギ酸メチルが大量に存在したときでも効果的に分離されていることが認められた。

次に、メタノール、ギ酸、ギ酸メチルの混合溶液を図3で示した燃料容器811の様な容器に入れ、溶液を表2に示したような条件で加熱することで蒸気化し、実施例1、実施例2、比較例1のフィルタ及び触媒膜を透過してきた成分をサンプリングすることでフィルタの分離能を検証し、これを実施例3、実施例4及び比較例3とした。触媒膜としては多孔質支持体に白金の微粒子を含浸したものを用いた。また、同様に比較例1サンプリングされた排出ガスのメタノールの濃度及びギ酸、ギ酸メチルの濃度をガスクロマトグラフィで測定した。その結果を表3に示す。

[表3]

表 3

	メタノール濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	ギ酸濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	ギ酸メチル濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )
実施例 3	3500	120	490
実施例 4	3300	110	450
比較例 3	10300	490	5490

これにより、多量にメタノールやギ酸メチル等の蒸気が発生した場合であっても、本発明によってより効果的に大気中への放出を抑制することが認められた。

[0069] 次に、実施例1、2および比較例1のフィルタを用いて図1に示すような燃料電池システムを構成し、以下の運転条件で運転した。また、実施例3、4及び比較例3のフィルタと触媒膜との組み合わせ構造を用いて図3に示すような燃料電池システムを構成し、以下の運転条件で同様に運転した。

[0070] 燃料:メタノールと水とからなる混合溶液

運転温度:40℃

出力(電流密度):50mA/cm<sup>2</sup>

上記条件で5時間連続運転した。実施例1〜4については、5時間運転後も顕著な出力の低下は見られなかったのに対し、比較例1では、燃料からのメタノール消費量が大きく燃料濃度が低くなったために出力が大きく低下した。またフィルタを透過してきた排出ガスをサンプリングし、メタノールの濃度及びギ酸、ギ酸メチルの濃度をガスクロマトグラフィで測定した。その結果を表4に示す。

[表4]

表 4

	メタノール濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	ギ酸濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	ギ酸メチル濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )
実施例 1	190	5	180
実施例 2	210	6	200
実施例 3	100	2	87
実施例 4	110	3	96
比較例 1	920	33	950
比較例 3	980	14	440

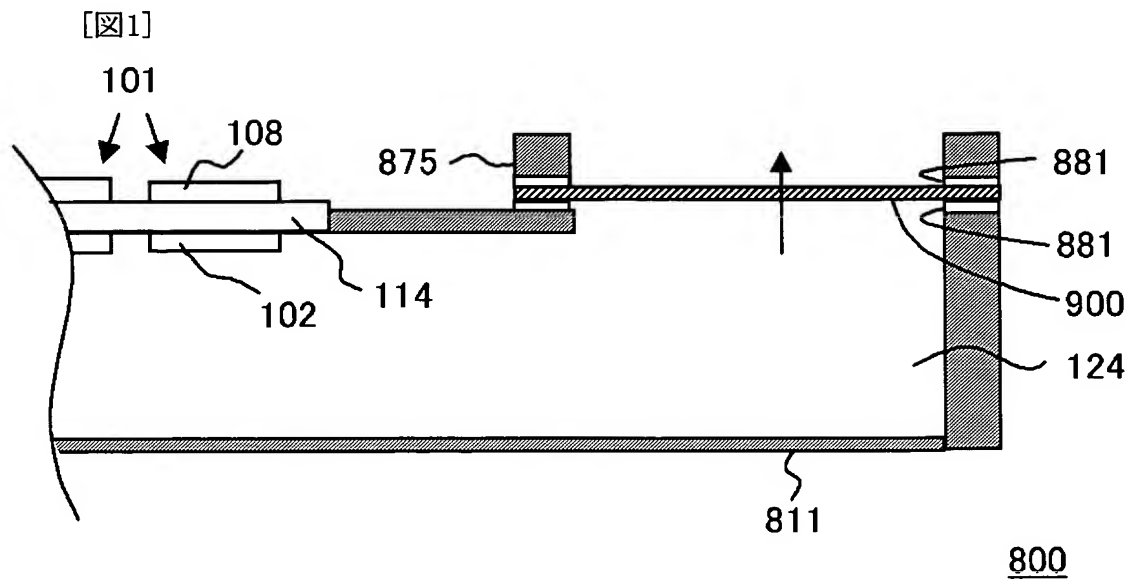
これにより、本発明によれば燃料電池システムの運転中に発生し得る排出ガス中の副生成物ガス、メタノールガス濃度を大幅に低減することが可能となることが明らかになった。

[0071] 以上から、実施例記載の構成とすることにより、二酸化炭素を燃料電池システムの外部に効率良く放出させつつその他の成分の放出を抑制することができ、燃料電池の効率を向上させることができることが明らかになった。

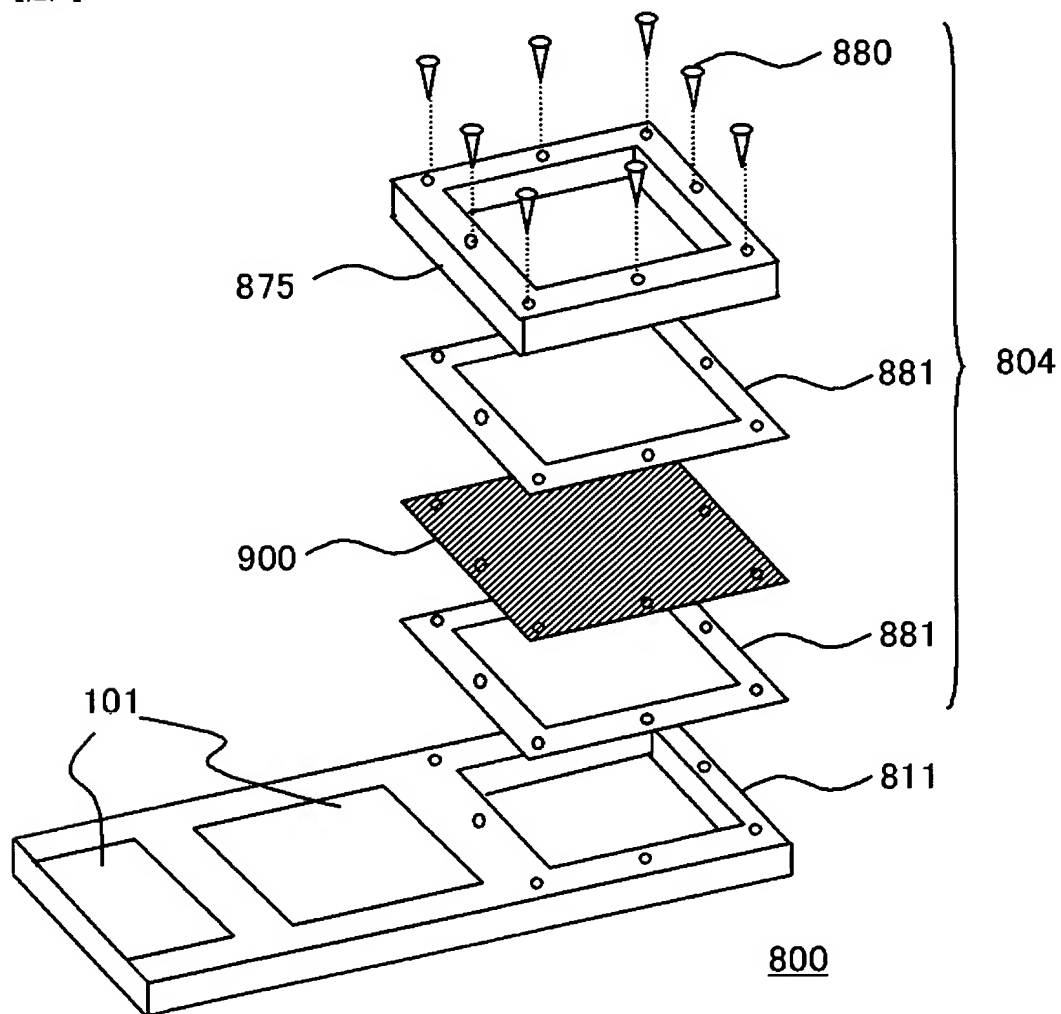


## 請求の範囲

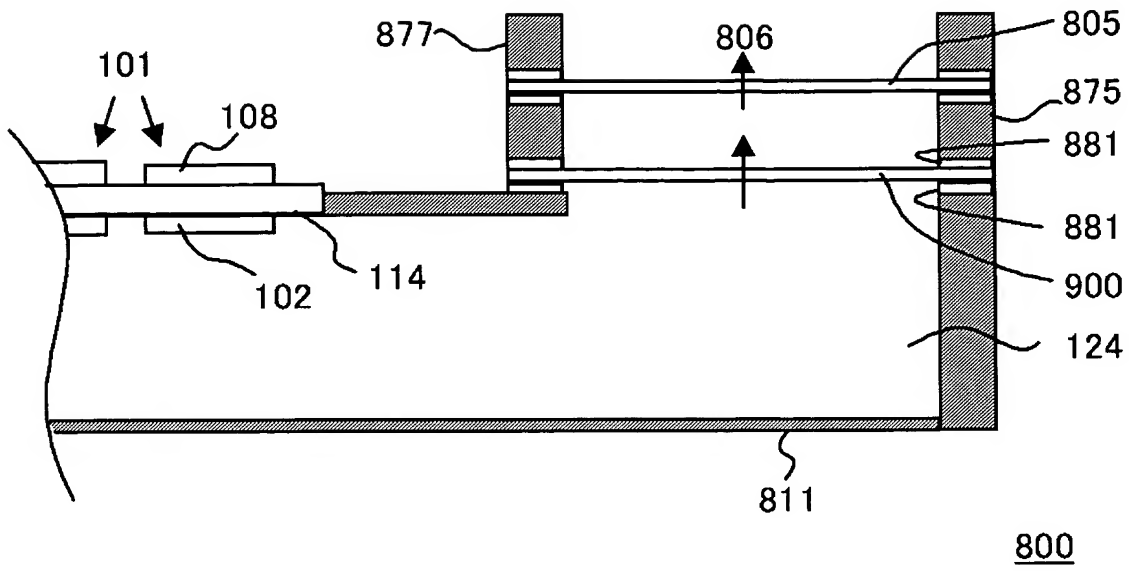
- [1] 燃料極、酸化剤極およびこれらに挟持される電解質膜を備える燃料電池と、  
前記燃料極に燃料を供給する燃料供給系とからなり、  
前記燃料極の反応部を除く、燃料と接する部材の一部にフィルタを具備するガス排出部を備え、  
前記フィルタは、基体と、前記基体上に設けられた二酸化炭素選択透過性膜よりなることを特徴とする燃料電池システム。
- [2] 請求項1に記載の燃料電池システムにおいて、  
供給される燃料が液体燃料であり、かつ前記基体が気液分離膜であることを特徴とする燃料電池システム。
- [3] 請求項1または2に記載の燃料電池システムにおいて、  
前記二酸化炭素選択透過性膜の厚みが、 $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする燃料電池システム。
- [4] 請求項1乃至3いずれかに記載の燃料電池システムにおいて、  
前記フィルタは、前記二酸化炭素選択透過性膜上にさらに多孔質膜を備えた構造であることを特徴とする燃料電池システム。
- [5] 請求項1乃至4いずれかに記載の燃料電池システムにおいて、  
前記ガス排出部は、  
前記フィルタを介して前記燃料供給系と連通する室を備え、  
前記室内もしくは室の壁面に、触媒が設けられたことを特徴とする燃料電池システム。
- [6] 請求項1乃至4いずれかに記載の燃料電池システムにおいて、  
前記ガス排出部は、フィルタの設けられた通気口を有し前記フィルタを介して前記燃料供給系と連通する第一の室と、  
前記第一の室と連通し、触媒を室内もしくは室の壁面に具備する第二の室と、  
を備えることを特徴とする燃料電池システム。



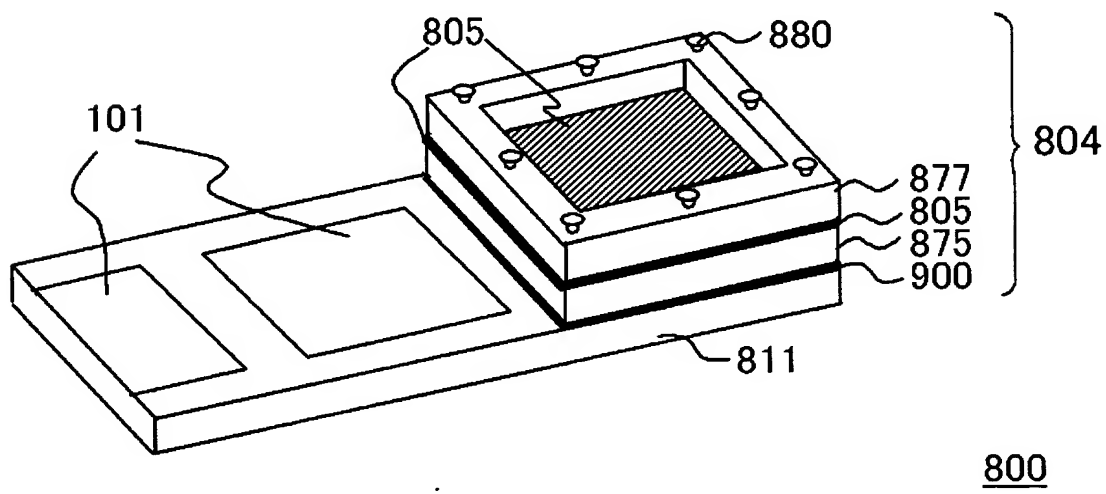
[図2]



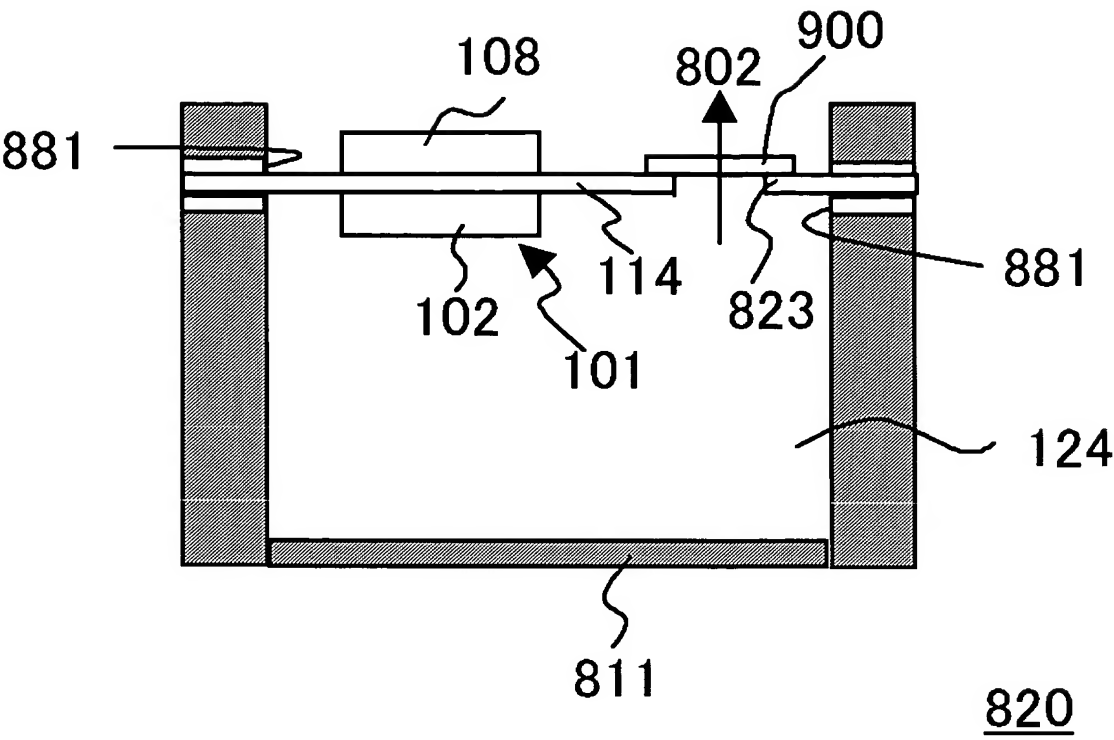
[図3]



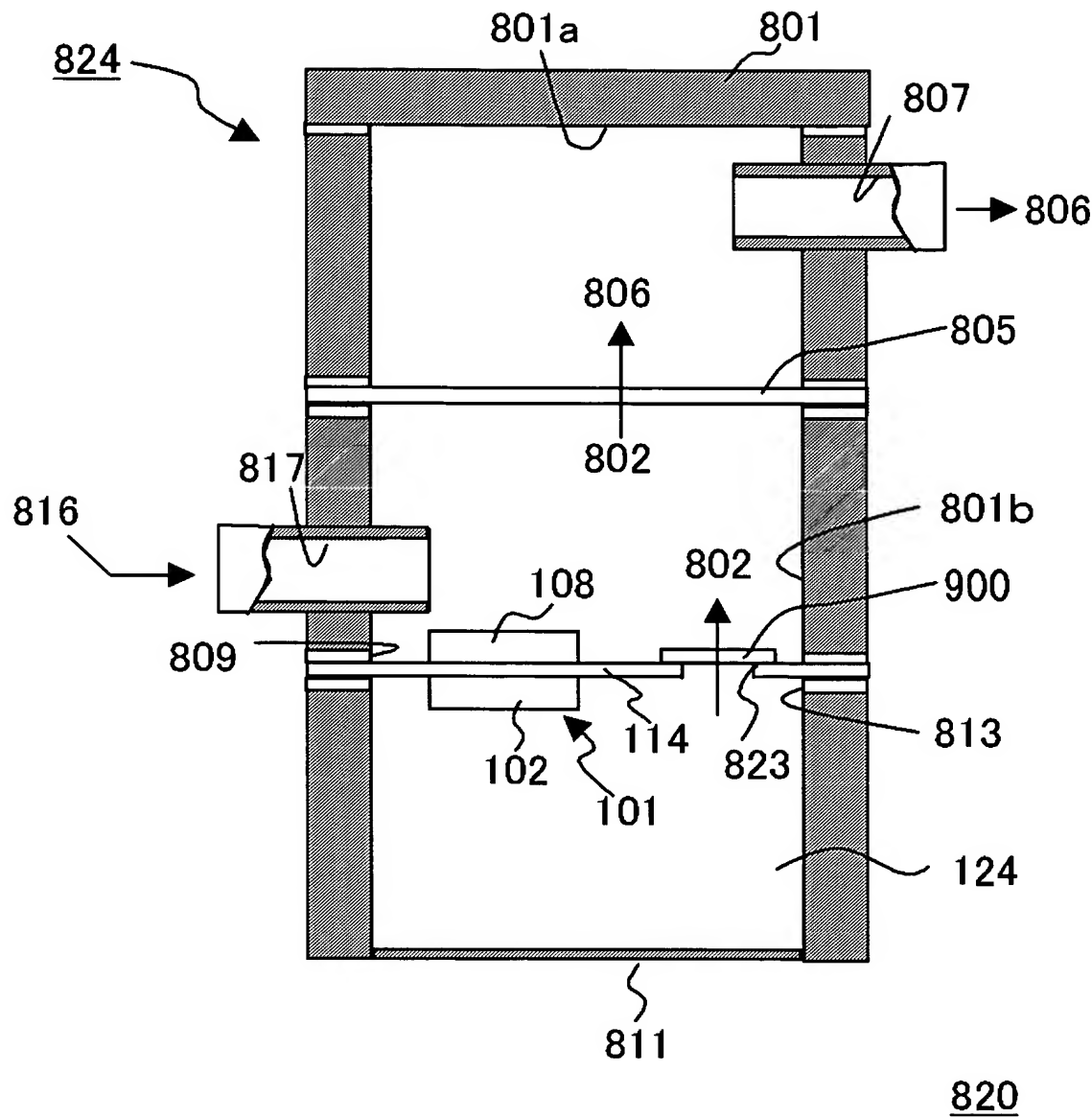
[図4]



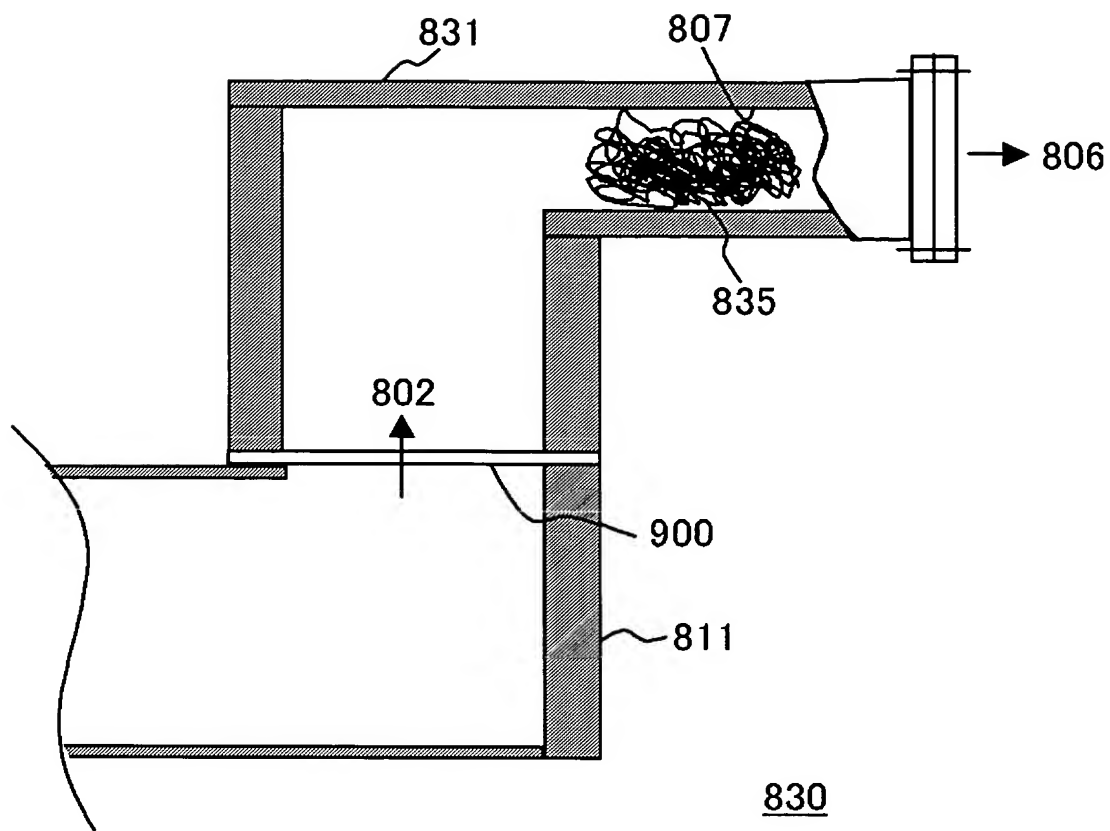
[図5]



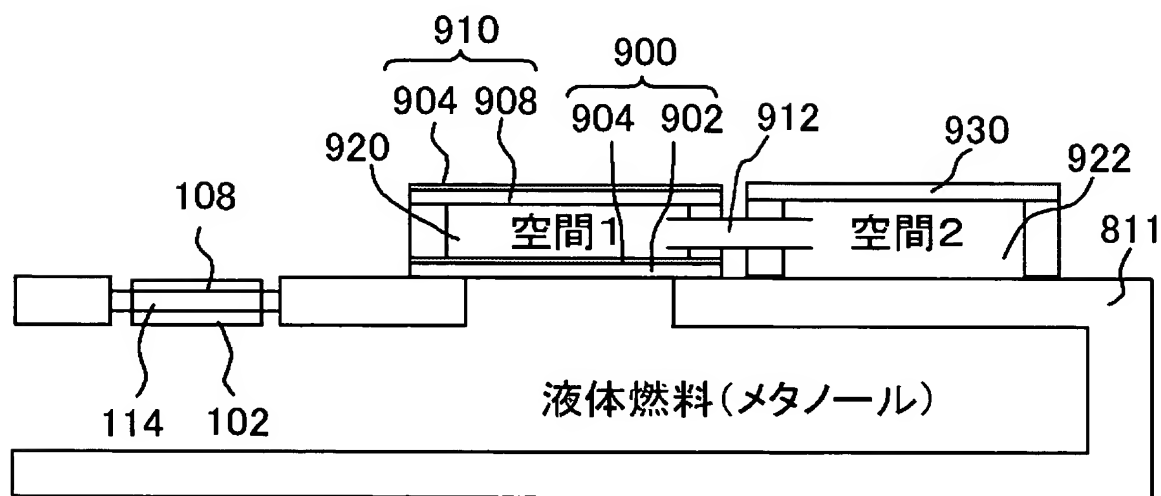
[図6]



[図7]

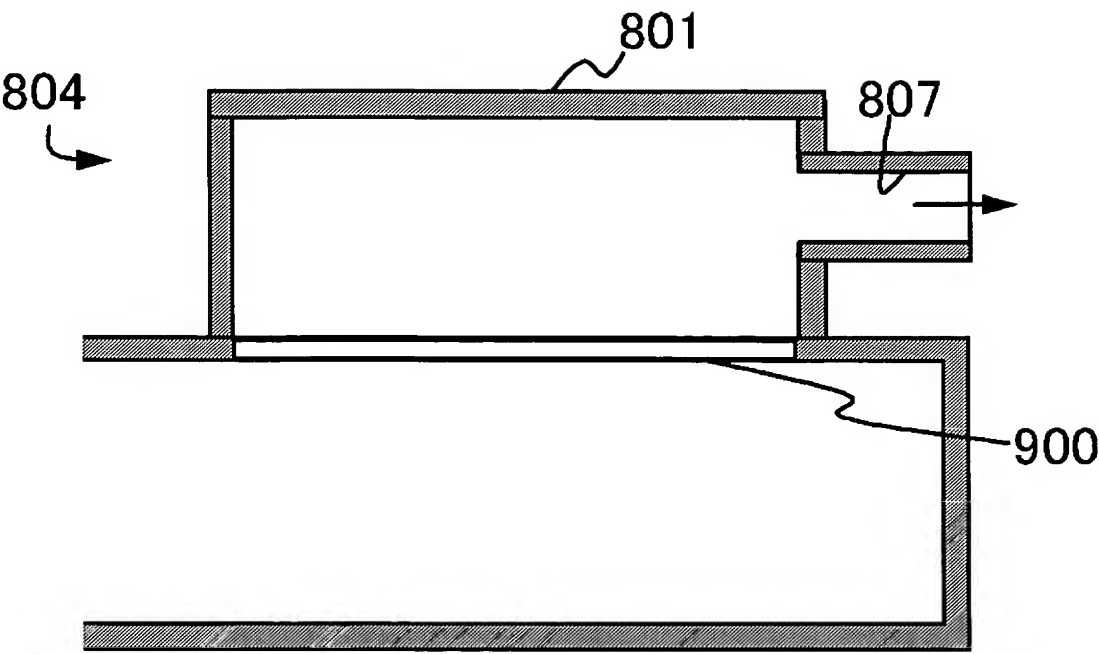


[図8]



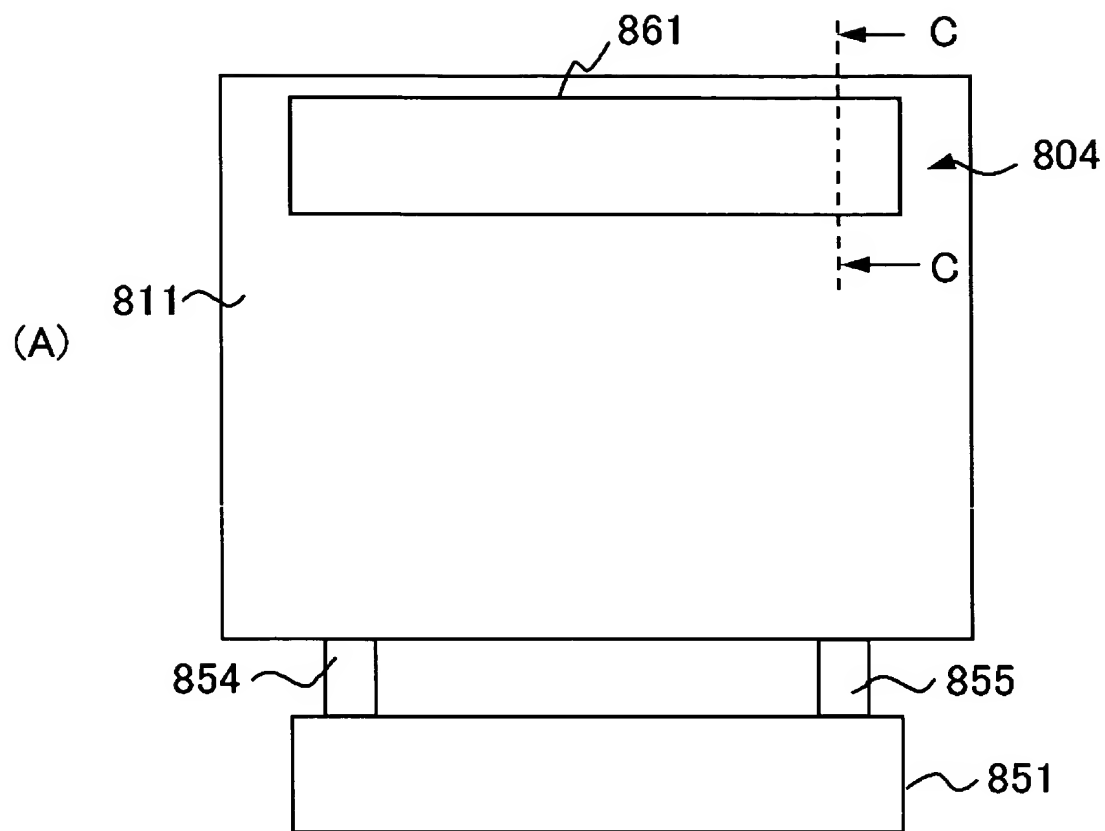


[図10]

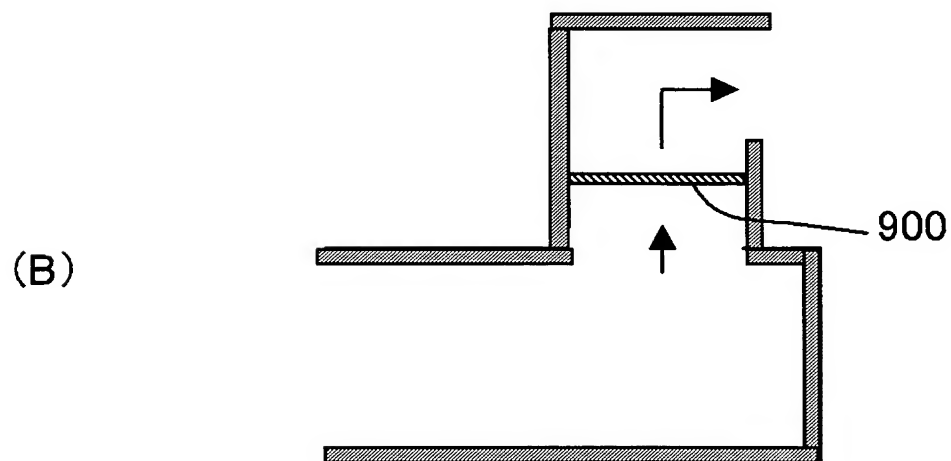




[図11]



860



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/06, 8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02-8/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-223920 A (Yuasa Corp.), 08 August, 2003 (08.08.03), Par. No. [0014]; Fig. 2 (Family: none)	1, 2, 5, 6 3, 4
X A	JP 2003-100315 A (Hitachi, Ltd.), 04 April, 2003 (04.04.03), Par. Nos. [0028], [0029], [0070], [0080] to [0090]; Figs. 4(a), 10, 12, 13 (Family: none)	1, 2 3-6
P, X	JP 2003-323902 A (Hitachi, Ltd.), 14 November, 2003 (14.11.03), Par. Nos. [0048] to [0050]; Fig. 4(b) (Family: none)	1, 2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 November, 2004 (16.11.04)

Date of mailing of the international search report  
30 November, 2004 (30.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012017

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-14148 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Par. Nos. [0018], [0037]; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1, 2
X	JP 60-62064 A (Hitachi, Ltd.), 10 April, 1985 (10.04.85), Page 8, upper right column, lines 9 to 16; page 10, upper left column, line 7 to upper right column, line 16; Figs. 1, 6 (Family: none)	1-4
X	JP 64-17379 A (Hitachi, Ltd.), 20 January, 1989 (20.01.89), Page 3, upper right column, lines 4 to 20; Fig. 1 (Family: none)	1, 2
X A	JP 2001-102070 A (Toshiba Corp.), 13 April, 2001 (13.04.01), Par. Nos. [0023] to [0032], [0036], [0039], [0044]; Figs. 1, 2 (Family: none)	1, 2 3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> H01M8/06, 8/04		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> H01M8/02-8/24		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2003-223920 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2003.08.08, 段落0014, 図2 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6 3, 4
X A	JP 2003-100315 A (株式会社日立製作所) 2003.04.04, 段落0028, 段落0029, 段落0070, 段落0080-0090, 図4 (a), 図10, 図12, 図13 (ファミリーなし)	1, 2 3-6
PX	JP 2003-323902 A (株式会社日立製作所) 2003.11.14, 段落0048-0050, 図4 (b) (ファミリーなし)	1, 2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
16.11.2004	30.11.2004	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4X 9347
日本国特許庁 (ISA/JP)	守安 太郎	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 6721
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . . . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2004-14148 A (日立マクセル株式会社) 2004. 01. 15, 段落0018, 段落0037, 図1-3 (ファミリーなし)	1, 2
X	JP 60-62064 A (株式会社日立製作所) 1985. 04. 10, 第8頁右上欄第9行-第16行, 第10頁左上欄第7行-右上欄第16行, 図1, 図6 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 64-17379 A (株式会社日立製作所) 1989. 01. 20, 第3頁右上欄第4行-第20行, 図1 (ファミリーなし)	1, 2
X A	JP 2001-102070 A (株式会社東芝) 2001. 04. 13, 段落0023-0032, 段落0036, 段落0039, 段落0044, 図1, 図2 (ファミリーなし)	1, 2 3.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**